

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication :

3 015 312

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

13 63543

⑤① Int Cl⁸ : **B 02 C 23/08** (2013.01), B 02 C 9/04, B 03 C 7/02,
C 10 G 3/00, C 08 B 1/00, C 08 H 7/00

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ PROCÉDE DE FRACTIONNEMENT PAR VOIE SECHE DE BIOMASSE LIGNOCELLULO-
SIQUE.

②② Date de dépôt : 24.12.13.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT NATIONAL DE LA
RECHERCHE AGRONOMIQUE Etablissement public
et CIRAD(CENTRE DE COOPERATION
INTERNATIONALE EN RECHERCHE
AGRONOMIQUE POUR LE DEVELOPPEMENT) —
FR.

⑦② Inventeur(s) : PIRIOU BRUNO, BARAKAT
ABDELLATIF, ROUAU XAVIER et VAITILINGOM
GILLES.

⑦③ Titulaire(s) : INSTITUT NATIONAL DE LA
RECHERCHE AGRONOMIQUE Etablissement public,
CIRAD(CENTRE DE COOPERATION
INTERNATIONALE EN RECHERCHE
AGRONOMIQUE POUR LE DEVELOPPEMENT).

⑦④ Mandataire(s) : IPSIDE.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 26.06.15 Bulletin 15/26.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 01.01.16 Bulletin 15/53.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

FR 3 015 312 - B1



DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de fractionnement par voie sèche de biomasse ligno-cellulosique. Elle s'applique, en particulier, à l'obtention de fractions enrichies en cellulose, hémicelluloses, lignine, minéraux et/ou autres
5 constituants d'intérêt.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Les biomasses disponibles comportent, notamment, les co-produits agricoles (tels que les pailles, tiges et feuilles) et agro-alimentaires (coques, balles, enveloppes, pellicules), le bois (notamment sous forme de produits de coupe, de
10 feuille, d'écorce, de plaquettes, de copeaux et de sciure), les cultures énergétiques, par exemple les taillis à courte rotation, plantes annuelles et pérennes, les graminées, les déchets d'emballages et organiques et les produits frais séchés, végétaux terrestres et aquatiques.

15 Les procédés de raffinerie de biomasse lignocellulosique participent à la fourniture de bioénergies, sous forme de poudre et d'éthanol, de matériaux bio-sourcés, notamment pour charger des matrices et de biomolécules à haute valeur ajoutée, par exemple des phénols, des acides gras et des minéraux.

Les procédés connus, physiques ou chimiques, utilisent des étapes de
20 pressage et de lavage intense à l'eau et aux solvants organiques, afin de récupérer la lignine, la cellulose et les hémicelluloses. Ces techniques sont très coûteuses en investissement et en énergie. Elles ont un impact très important sur l'économie du procédé et sur l'environnement. De plus, ces procédés sont peu adaptés à l'extraction de la lignine, du fait de leur coût et du fait que les lignines extraites sont
25 souvent modifiées ou contaminées par des réactifs chimiques (sulfates, acétyles, ...) et subissent des réactions de dépolymérisation/repolymérisation qui rendent leur valorisation plus difficile. De plus, la nécessité d'un recyclage intégral des réactifs pénalise économiquement ce type de procédés.

Dans les procédés chimiques (extraction par solvant, en milieu acide ou
30 alcalin...), les fonctionnalités des biopolymères (lignines et polysaccharides comme la cellulose et les hémicelluloses) sont altérées ou modifiées par des réactions secondaires d'oxydation et d'hydrolyse, ce qui pénalise leurs utilisations ultérieures. De plus, dans ces procédés, des étapes coûteuses en énergie et en investissements

sont nécessaires (neutralisations, purifications, séchage, recyclage et traitements de déchets...).

Le document EP 0 330 462 décrit un exemple d'application d'une fraction issue de la biomasse. Cette fraction est enrichie en silice et autres matériaux
5 présents dans les cendres de balles de riz.

OBJET DE L'INVENTION

La présente invention vise à remédier à tout ou partie de ces inconvénients.

A cet effet, selon un premier aspect, la présente invention vise un procédé de
10 fractionnement par voie sèche de biomasse lignocellulosique comportant au moins 50 %, en masse, de lignines, cellulose et hémicelluloses, procédé qui comporte :

- une étape de fragmentation de la biomasse pour obtenir une poudre ultrafine et

- au moins une étape de séparation d'une fraction enrichie en cellulose, d'une
15 part, d'une fraction enrichie en lignine et en hémicelluloses d'autre part, par tri électrostatique des particules ultrafines.

Des opérations ultérieures de tri aérodynamique (basé sur la densité de particules) et de tri dimensionnel (basé sur la taille des particules) peuvent être appliquées aux fractions préalablement séparées pour augmenter leur pureté.

20 Le procédé objet de la présente invention permet de concentrer les lignines, les minéraux et les polysaccharides sans solvant, sans réactif chimique et sans recyclage et traitement des déchets. Ce procédé permet ainsi de valoriser très efficacement ces différentes fractions en biomolécules et matériaux bio-sourcés.

Un produit biosourcé est un produit non alimentaire, partiellement ou
25 totalement issu de la biomasse. Les produits biosourcés incluent les produits à haute valeur tels que ceux issus de la chimie fine (pharmaceutiques, parfums, additifs alimentaires, etc...), ainsi que les produits de spécialité (lubrifiants, détergents, etc...), ou encore les produits de commodité (polymères, intermédiaires chimiques, etc...). Le concept exclut les produits biosourcés traditionnels, tels que ceux qui proviennent
30 de la pulpe et du papier, du bois et de la biomasse, utilisée comme source d'énergie. On parle de produit biosourcé pour une large gamme d'applications, et de matériau biosourcé plus spécifiquement dans le domaine de l'ecoconstruction.

Par « poudre ultrafine », on entend ici un ensemble de particules dont le diamètre médian (d50) est inférieur à 200 µm (50% du volume total des particules correspond au volume des particules de diamètres inférieur au d50). L'homogénéité de la composition des particules issues du broyage de végétaux augmente quand leur taille diminue. Ainsi, certaines particules ultrafines présentent une teneur en lignines, cellulose et/ou hémicelluloses élevée. On note que ces lignines, celluloses et hémicelluloses sont présentes dans les parois des végétaux.

La combinaison des étapes de broyage ultrafin (particules de d50 inférieur à 200 µm) des lignocelluloses (bois et co-produits de la filière, co-produits agricoles et agro-alimentaires, plantes dédiées, déchets municipaux et industriels) et de tri en milieu sec strict (tri électrostatique, tri dimensionnel, tri aérodynamique), permet d'isoler des fractions enrichies en cellulose, en hémicelluloses, en lignines et/ou en minéraux, sans modification chimique, contrairement aux procédés de fractionnement chimiques développés jusqu'à présent.

Dans des modes de réalisation, au cours de l'étape de fragmentation de la biomasse, on met en œuvre un broyage de la biomasse.

Dans des modes de réalisation, au cours de l'étape de fragmentation de la biomasse, on met en œuvre un broyeur vibrant ou à boulets rotatifs.

Dans des modes de réalisation, le procédé objet de la présente invention comporte, en amont de l'étape de fragmentation de la biomasse, une étape de prétraitement de la biomasse.

Ce prétraitement permet de favoriser la déconstruction de la biomasse.

Dans des modes de réalisation, au cours de l'étape de prétraitement, on traite la biomasse avec un gaz ou un aérosol d'acide, base ou oxydant ou réducteur.

Dans des modes de réalisation, au cours de l'étape de prétraitement, on traite la biomasse avec des acides sous forme gazeuse ou d'aérosol comme l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique.

Les acides sont connus pour hydrolyser les liaisons au sein des polymères de la paroi végétale et favoriser ainsi la rupture sous contrainte mécanique.

Dans des modes de réalisation, au cours de l'étape de prétraitement, on traite la biomasse avec des bases sous forme gazeuse ou d'aérosol comme l'ammoniac. Les bases sont connues pour favoriser la dissociation des assemblages

macromoléculaires au sein de la paroi végétale et favoriser ainsi la rupture sous contrainte mécanique

Dans des modes de réalisation, au cours de l'étape de prétraitement, on traite la biomasse avec des gaz oxydants comme l'oxygène ou l'ozone.

5 Les oxydants sont connus pour provoquer la dégradation des constituants phénoliques de la paroi végétale et favoriser ainsi la rupture sous contrainte mécanique.

Dans d'autres modes de réalisation, au cours de l'étape de prétraitement, on traite la biomasse avec un gaz inerte.

10 En évitant l'oxydation des particules, on augmente le pouvoir combustible des fractions poudreuses obtenues par la mise en œuvre du procédé.

Dans des modes de réalisation, ledit gaz inerte est de l'Argon. Dans d'autres modes de réalisation, ledit gaz inerte est l'azote ou le dioxyde de carbone.

15 Dans des modes de réalisation, l'étape de tri des particules ultrafines comporte :

- une étape de charge tribo-électrostatique de particules ultrafines et
- au moins une étape de déviation de trajectoire dans le champ électrique des particules chargées pour trier les particules.

Les inventeurs ont déterminé que ce type de tri est particulièrement efficace.

20 Dans des modes de réalisation, le procédé objet de la présente invention comporte, en outre, une étape de raclage d'électrode d'un moyen de tri électrostatique mis en œuvre au cours de l'étape de déviation, pour collecter les particules fixées sur une électrode après l'étape de déviation de particules.

25 Ces modes de réalisation permettent de collecter les particules fixées sur l'électrode, dont la charge électrique est forte, ce qui signifie que leur constitution est particulièrement homogène.

Dans des modes de réalisation, le procédé objet de la présente invention comporte, en outre, une étape d'inversion cyclique de la polarité de chaque électrode d'un moyen de tri électrostatique mis en œuvre au cours de l'étape de déviation.

30 Ces modes de réalisation permettent de décoller et collecter les particules fixées aux électrodes, dont les constitutions sont particulièrement homogènes et de collecter les particules fixées sur chaque électrode sans action mécanique telle que le raclage.

Dans des modes de réalisation, le procédé objet de la présente invention comporte, en aval de l'étape de déviation, au moins une étape de déviation secondaire.

La séparation des composants résultant de la pluralité de tris successifs
5 réalisés par le procédé est alors plus précise.

Dans des modes de réalisation, les particules les moins chargées obtenues après une première étape de déviation, sont recyclées dans le séparateur tribo-électrique.

L'avantage de ces modes de réalisation est qu'ils permettent aux particules
10 dont la charge électrique est indéterminée après deux tris électrostatiques de suivre une nouvelle mise en œuvre du procédé objet de la présente invention.

Dans des modes de réalisation, le procédé objet de la présente invention comporte, en aval d'au moins une étape de déviation, une étape de comparaison des dimensions de particules en regard d'une valeur limite prédéterminée et une étape
15 d'alimentation d'un moyen de broyage en particules dont les dimensions sont supérieures à la limite prédéterminée.

Grâce à ces dispositions, les particules trop grandes pour être triées efficacement sont broyées de nouveau de manière à optimiser leur tri. En revanche, les particules dont les dimensions sont nominales peuvent être triées de nouveau
20 sans subir de broyage supplémentaire.

Dans des modes de réalisation, au cours de l'étape de charge, on met en œuvre un lit d'air fluidisé dynamique.

La mise en œuvre d'un lit d'air fluidisé permet, à la fois la formation des charges électrostatiques sur les particules en mouvement et leur séparation en vue
25 de leur tri.

La présente invention vise, selon un deuxième aspect, une application du procédé objet de la présente invention à la génération de biocarburant à partir de composants enrichis en ligno-cellulose et/ou appauvris en minéraux.

On rappelle ici qu'un biocarburant est un carburant produit à partir de
30 matériaux organiques non fossiles, provenant de la biomasse et qui vient en complément ou en substitution de combustibles fossiles. Les biocarburants comportent, notamment le biohydrogène, le bioéthanol, le biométhane, et des biopoudre, ou carburant solide.

La présente invention vise, selon un troisième aspect, une application du procédé objet de la présente invention à l'obtention de fractions entrant dans la fabrication de matériaux bio-sourcés, comme par exemple des particules servant de charges dans les matrices de polymères, permettant de moduler leurs propriétés (propriétés mécaniques, perméabilité etc...).

Les avantages, buts et caractéristiques particulières de ces applications objets de la présente invention étant similaires à ceux du procédé objet de la présente invention, ils ne sont pas rappelés ici.

10 BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

D'autres avantages, buts et caractéristiques particulières de l'invention ressortiront de la description non limitative qui suit d'au moins un mode de réalisation particulier du dispositif et du procédé de fractionnement objets de la présente invention, en regard des dessins annexés, dans lesquels :

- 15 - la figure 1 représente, sous forme d'un logigramme, des étapes d'un mode de réalisation particulier du procédé objet de la présente invention,
- la figure 2 représente, schématiquement et en coupe, un moyen de prétraitement par voie sèche par un gaz,
- la figure 3 représente, schématiquement et en coupe, un premier mode de réalisation particulier du dispositif objet de la présente invention,
- 20 - la figure 4 représente, schématiquement et en coupe, un deuxième mode de réalisation particulier du dispositif objet de la présente invention,
- la figure 5 représente, schématiquement et en coupe, une partie de l'un des modes de réalisation illustrés en figures 3 et 4,
- 25 - la figure 6 représente, sous forme d'un histogramme, une hydrolyse enzymatique de fractions de paille de blé issues du tri électrostatique,
- la figure 7 représente, sous forme d'un histogramme, des teneurs en cendres de fractions obtenues par la mise en œuvre du procédé objet de la présente invention sur des balles de riz,
- 30 - la figure 8 représente, sous forme d'un histogramme, des teneurs en cellulose de fractions obtenues par la mise en œuvre du procédé objet de la présente invention sur de la paille de riz et

- la figure 9 représente, sous forme d'un histogramme, des teneurs en lignines de fractions obtenues par la mise en œuvre du procédé objet de la présente invention sur de la paille de riz.

5 DESCRIPTION D'EXEMPLES DE REALISATION DE L'INVENTION

La présente description est donnée à titre non limitatif.

On note, dès à présent, que les figures ne sont pas à l'échelle.

On appelle « ultrafine » une poudre dont les particules ont un diamètre médian inférieur à 200 micromètres, préférentiellement compris entre 10 micromètres et 200 micromètres.

Selon une autre définition, on appelle « ultrafine » une poudre dont la moitié (50 %) en volume, des particules a une dimension inférieure à 200 micromètres ($d_{50} < 200\mu\text{m}$), préférentiellement inférieur à 100 micromètres, plus préférentiellement inférieur à 50 micromètres.

Pour mesurer les particules, un granulomètre laser peut être mis en œuvre.

La raffinerie sèche du végétal a pour but de rendre la biomasse, et la biomasse lignocellulosique en particulier, plus adaptée un usage final donné. Ce type de procédés a la particularité de ne pas générer d'effluents polluants, au contraire de la raffinerie en voie liquide.

On observe, en figure 1, un mode de réalisation particulier du procédé de fractionnement par voie sèche de biomasse ligno-cellulosique objet de la présente invention. Ce procédé comporte, pour séparer une fraction enrichie en cellulose d'une fraction enrichie en lignine et hémicelluloses :

- une étape 20 de prétraitement de la biomasse ;
 - une étape 22 de fragmentation de la biomasse pour obtenir une poudre ultrafine ;
 - au moins une étape 24 de tri des particules ultrafines par tri électrostatique.
- Les fractions résultant de cette étape peuvent être ensuite soumises à des étapes optionnelles de tri aérodynamique et/ou de tri dimensionnel pour améliorer leur pureté.
- une étape optionnelle 32 de fonctionnalisation d'au moins une fraction triée.

L'objectif de l'étape 20 de prétraitement de la biomasse, et de la biomasse lignocellulosique en particulier, est de modifier sa composition physico-chimique de

surface ou de masse, afin de la rendre plus adaptée aux étapes suivantes. Il peut s'agir de réduire les coûts de broyage en rendant la biomasse plus fragile. Il peut aussi s'agir d'augmenter la réactivité.

5 L'étape 20 de prétraitement permet préférentiellement de favoriser la déconstruction de la biomasse au cours de l'étape 22 de fragmentation de la biomasse.

10 Dans des modes de, au cours de l'étape 20 de prétraitement, on effectue un traitement chimique par voie gazeuse, aérosol ou vapeur. Un exemple d'aérosol est formé par de l'azote passant dans de l'ammoniaque pour se charger en microgouttes.

Dans des modes de réalisation, au cours de l'étape 20 de prétraitement, on traite la biomasse avec un gaz, notamment un gaz inerte, par exemple l'Argon, l'azote ou le dioxyde de carbone.

15 Dans le cas d'une application du procédé à la génération de bioénergie, le prétraitement peut comporter un traitement thermique 100 à 300 °C à l'abri de l'oxygène (torréfaction), traitement qui rend cassante la biomasse et favorise donc son broyage.

20 Dans des modes de réalisation, au cours de l'étape 22 de fragmentation de la biomasse, on met en œuvre un broyage de la biomasse. Par exemple, on met en œuvre un broyeur vibrant ou à boulets rotatifs.

On note que, dans des modes de réalisation, l'étape 20 de prétraitement est simultanée à l'étape 22 de fragmentation de la biomasse.

Dans le mode de réalisation représenté en figure 1, l'étape 24 de tri des particules ultrafines comporte :

- 25
- une étape 26 de charge tribo-électrostatique de particules ultrafines,
 - au moins une étape 28 de tri électrostatique par déviation de trajectoire dans le champ électrique des particules chargées pour trier les particules et
 - une étape 30 de raclage d'au moins une électrode d'un moyen de tri électrostatique mis en œuvre au cours de l'étape de déviation, pour collecter
- 30 les particules fixées sur une électrode après l'étape de déviation de particules.

L'étape 26 de charge tribo-électrostatique est réalisée, par exemple, par la collision entre les particules et une surface intérieure d'un conduit comportant une partie en PVC, téflon et/ou verre et acier, par exemple par la mise en œuvre d'un lit

d'air ventilé grâce à une turbine ou un ventilateur par exemple. En particulier, les particules comportant des fractions enrichies en ligno-cellulose se chargent positivement au cours de l'étape 26. Ce lit d'air fluidisé déplace les particules pour réaliser l'étape 26 de charge et déplacer ces particules chargées jusqu'à un moyen
5 de tri électrostatique.

Dans des modes de réalisation, on complète ou on remplace l'étape 30 de raclage par une étape (non représentée) d'inversion cyclique de la polarité de chaque électrode d'un moyen de tri électrostatique mis en œuvre au cours de l'étape de déviation. Grâce au raclage ou à l'inversion de polarité, on décolle et on collecte
10 les particules fixées sur chaque électrode.

Chaque étape 28 de tri électrostatique est réalisée par déviation de trajectoire des particules chargées électriquement dans un champ électrique produit entre deux électrodes. Les particules comportant des fractions enrichies en cellulose sont attirées par une électrode polarisée négativement et les particules enrichies en
15 lignine et hémicelluloses et minéraux sont attirées par une électrode polarisée positivement, au cours de l'étape 28.

Préférentiellement, l'étape 28 de déviation de trajectoire comporte deux étapes successives de déviation de trajectoires, primaire et secondaire, dans deux moyens de tri électrostatique montés en série. La séparation des composants
20 résultant de la pluralité de tris successifs réalisés par le procédé est alors plus précise.

Dans des modes de réalisation, en sortie d'une étape de déviation secondaire, on alimente un moyen de charge tribo-électrostatique en particules qui n'ont pas été séparées après deux étapes de tris (collectées dans les récipients centraux).
25 L'avantage de ces modes de réalisation est qu'ils permettent aux particules dont la charge électrique nette ne permet pas la séparation après deux tris électrostatiques de suivre une nouvelle mise en œuvre du procédé objet de la présente invention.

Dans des modes de réalisation, le procédé objet de la présente invention comporte, en aval d'au moins une étape de déviation, une étape de comparaison des
30 dimensions de particules en regard d'une valeur limite prédéterminée et les particules dont les dimensions sont supérieures à la limite prédéterminée sont retournées à l'étape de broyage. Ainsi, les particules trop grandes pour être triées efficacement sont broyées de nouveau de manière à optimiser leur tri. En revanche,

les particules dont les dimensions sont nominales peuvent être triées de nouveau sans subir de broyage supplémentaire.

Dans des modes de réalisation, au cours de l'étape 26 de charge, on met en œuvre un lit d'air fluidisé dynamique. Ce lit d'air fluidisé permet, à la fois, la constitution des charges électrostatiques sur les particules en mouvement et leur séparation en vue de leur tri.

L'étape 32 de fonctionnalisation d'au moins une fraction de particules triées comporte, par exemple, une étape de torréfaction permettant de densifier le contenu énergétique des particules et de favoriser leurs propriétés d'écoulement.

On observe, en figure 2, un moyen de prétraitement 60 de biomasse, par voie sèche. Dans ce moyen, le matériau lignocellulosique est mis au contact d'un gaz aux propriétés particulières (acides, basiques, oxydantes, réductrices,...), afin de modifier sa fragmentabilité ou sa réactivité. Un broyeur 62 à boulets vibrants permet un accès au produit lors du broyage, de sorte qu'un balayage continu et contrôlé de gaz 66 au travers du produit peut être opéré. De même, le remplissage de la cuve 64 permet de maintenir constante tout au long du broyage la quantité de gaz dans la cuve 64.

Parmi les gaz utilisables, les inertes peuvent modifier l'état d'oxydation de surface du matériau lignocellulosique et sa réactivité (argon, azote, CO_2)

Parmi les gaz utilisables, les oxydants (par exemple, le dioxygène, O_3 et l'éthylène) peuvent modifier l'état d'oxydation de surface du matériau lignocellulosique et sa réactivité.

Des acides et bases sous forme gazeuse peuvent être utilisés (NH_3 , HCl , SO_x , NO_x ...).

On observe, sur la figure 3, un premier mode de réalisation d'un dispositif 100 de tri électrostatique. Ce dispositif 100 comporte :

- une entrée 105 de particules ultrafines issues d'un broyage,
- un moyen 110 de charge tribo-électrostatique des particules reçues et
- un moyen 120 de tri électrostatique principal des particules transmises.

L'entrée 105 de particules ultrafines est, par exemple, une trémie ou un entonnoir configuré pour permettre le versement d'une poudre de particules ultrafines issues du broyage.

Les particules ainsi versées dans l'entrée 105 de particules traversent un moyen 110 de charge disposé, par exemple, sous l'entrée 105 de particules. Ce

moyen 110 de charge est configuré pour que les particules traversent ce moyen 110 de charge grâce à force gravitationnelle. Dans des variantes, le déplacement des particules est assuré par un système de lit d'air fluidisé, c'est-à-dire ventilé grâce à une turbine ou un ventilateur. La charge tribo-électrostatique est réalisée par collision
5 entre les particules et la surface intérieure d'un conduit. Cette surface comporte au moins une partie en polychlorure de vinyle (abrégé « PVC »). Dans des variantes, cette surface comporte au moins une partie en téflon. Dans d'autres variantes, cette surface comporte au moins une partie en verre. Dans d'autres variantes, cette surface comporte au moins une partie en acier. Le PVC, le téflon, le verre et l'acier
10 ont des propriétés optimales pour la charge de particules riches en ligno-cellulose. Le moyen 110 de charge est relié à l'entrée du moyen 120 de tri.

Le moyen 120 de tri électrostatique principal des particules transmises comporte au moins une électrode 125. Ce moyen 120 de tri est configuré pour trier les particules transmises en fractions enrichies en cellulose. Ce tri est réalisé par
15 l'utilisation de l'électrode 125 polarisée de façon positive ou négative. Ainsi, les particules chargées sont attirées ou repoussées par l'électrode 125. En sortie de ce moyen 120 de tri électrostatique principal, deux conduits permettent aux particules de se déverser dans deux contenants 130 et 135. Dans un premier contenant 130 sont déversées les particules ayant été attirées ou repoussées par l'électrode 125
20 selon la polarisation de l'électrode 125. Dans le deuxième contenant 135 sont déversées les autres particules.

En particulier, les particules enrichies en cellulose se chargent dans le moyen 110 de charge de charges positives. En conséquence, ces particules enrichies en cellulose sont attirées par une électrode polarisée négativement. Ainsi, les particules
25 se déversant dans le conduit puis dans le contenant 130 à proximité de l'électrode chargée négativement comportent des fractions enrichies en cellulose. Les particules riches en lignine-hémicelluloses et minéraux sont attirées par l'électrode positive et se déversent dans le contenant 135.

Les particules ultrafines issues du broyage ont l'avantage de présenter une
30 composition chimique très homogène. Le moyen 110 de charge tribo-électrostatique permet aux particules de se charger ou de se décharger en électrons en fonction de leur composant chimique principal. Le moyen 120 de tri électrostatique principal

sépare ainsi les particules dont les composants principaux sont différents. Le dispositif 100 sépare ainsi les fractions enrichies en différents composants.

On observe, sur la figure 4, un deuxième mode de réalisation particulier du dispositif 200 objet de la présente invention. Ce dispositif comporte :

- 5 - un moyen 240 de broyage de la biomasse en poudre de particules ultrafines comportant :
 - un moyen 245 de configuration de la finesse de broyage réalisé par le moyen 240 de broyage et
 - un moyen 275 de configuration de la température du moyen 240 de
- 10 broyage ;
 - une entrée 205 de particules ultrafines issues d'un broyage,
 - un moyen 210 de charge tribo-électrostatique des particules reçues,
 - un moyen 220 de tri électrostatique principal des particules transmises qui comportant :
- 15 - deux électrodes 225 ;
 - un moyen 280 de raclage d'électrode du moyen 220 de tri électrostatique principal et
 - un moyen 285 d'inversion de la polarité d'une électrode 225 du moyen 220 de tri électrostatique principal ;
- 20 - deux moyens 250 secondaires de tri électrostatique comportant chacun deux électrodes 255 et
 - deux moyens 270 de comparaison des dimensions de particules en regard d'une valeur limite prédéterminée.

Le moyen 240 de broyage de la biomasse en poudre de particules ultrafines est, par exemple, un broyeur centrifuge configuré pour broyer la biomasse en particules ultrafine. Ce moyen 240 de broyage comporte un moyen 245 de configuration de la finesse du broyage réalisé par le moyen 240 de broyage. Ce moyen 245 de configuration de la finesse du broyage est, par exemple, un écran tactile sur lequel un programme informatique fait apparaître la finesse de broyage

actuelle, une zone interactive permettant à un utilisateur d'augmenter la finesse de broyage et une zone interactive permettant à l'utilisateur de réduire la finesse de broyage. En fonction de la finesse de broyage configurée, le moyen 240 de broyage est configuré pour broyer la biomasse en poudre de particules dont le diamètre a été

défini par le moyen 245 de configuration. Ce moyen 240 de broyage comporte également un moyen 275 de configuration de la température du moyen 240 de broyage. Ce moyen 275 de configuration de la température est, par exemple, un écran tactile sur lequel un programme informatique fait apparaître la température du
5 moyen 240 de broyage actuelle, une zone interactive permettant à un utilisateur d'augmenter ladite température et une zone interactive permettant à l'utilisateur de réduire ladite température.

L'entrée 205 de particules ultrafines issues d'un broyage est, par exemple, un conduit connectant le moyen 240 de broyage et le moyen 210 de charge tribo-
10 électrostatique des particules reçues.

Le moyen 210 de charge tribo-électrostatique des particules reçues est, par exemple, une surface intérieure d'un conduit dont au moins une partie est en verre, téflon, PVC ou acier. Les particules parcourant le conduit se chargent au contact du moyen 210 de charge. En particulier, la cellulose se charge de charges positives.

15 Les particules se déplacent dans le moyen 210 de charge grâce à la mise en œuvre d'un lit d'air fluidisé dynamique mis en mouvement par une turbine, par exemple.

Le moyen 220 de tri électrostatique principal des particules transmises est, par exemple, un conduit cylindrique sur la surface intérieure duquel sont placées deux
20 électrodes 225 diamétralement opposées. L'une de ces électrodes 225 est positivement polarisée, et l'autre électrode 225 est négativement polarisée. A proximité de chacune de ces électrodes 225 et en aval du moyen 220 de tri sont positionnés deux conduits configurés pour permettre le passage des particules étant attirées par l'une ou l'autre des électrodes 225. Les particules chargées
25 négativement par le moyen 210 de charge sont attirées par l'électrode 225 chargée positivement. Les particules chargées positivement par le moyen 210 de charge sont attirées par l'électrode 225 chargée négativement.

Ce moyen 220 de tri électrostatique principal comporte, de plus, un moyen 280 de raclage d'électrode du moyen 220 de tri électrostatique principal. Ce moyen
30 280 de raclage est, par exemple une forme en plastique souple configuré pour épouser les formes de l'électrode 225 sur lequel la forme est placée. Cette forme est mise en mouvement par un moteur mécanique lorsque le dispositif est mis à l'arrêt.

Ce moyen 280 de raclage est configuré pour collecter les particules ainsi raclées. Les particules raclées ont la particularité de comporter un grand nombre de fractions attirées par l'électrode 225, au point que ces particules se soient fixées à l'électrode 225. Par exemple, dans le cas d'une électrode 225 chargée négativement, les particules collectées par le moyen 280 de raclage comportent majoritairement des fractions comportant de la cellulose.

Ce moyen 220 de tri électrostatique principal comporte, de plus, un moyen 285 d'inversion de la polarité d'une électrode 225 du moyen 220 de tri électrostatique principal. Ce moyen d'inversion de la polarité est par exemple un circuit électronique, mise en œuvre un dixième de seconde toutes les minutes, configuré pour inverser la polarité de l'électrode 225. L'inversion de polarité permet de décoller et collecter les particules fixées sur ladite électrode 225.

Dans des variantes, le moyen 220 de tri électrostatique principal comporte un moyen 280 de raclage et un moyen 285 d'inversion de la polarité pour chaque électrode 225 du moyen 220 de tri.

A l'issue de chacun des conduits du moyen 220 de tri électrostatique principal, un moyen 250 secondaire de tri électrostatique est positionné. Chacun de ces moyens 250 secondaires de tri électrostatique comporte une électrode positivement ou négativement polarisée. L'électrode du moyen 250 secondaire de tri est polarisée de manière similaire à l'électrode à proximité du conduit auquel est fixé ledit moyen 250 secondaire de tri.

Dans des variantes, L'électrode du moyen 250 secondaire de tri est polarisée de manière inverse à l'électrode à proximité du conduit auquel est fixé ledit moyen 250 secondaire de tri.

Dans des variantes, au moins un moyen 250 secondaire de tri électrostatique comporte deux électrodes polarisées de manière opposées situées de part et d'autre dudit moyen 250 secondaire de tri. De cette manière, les particules comportant une majorité de fractions comportant de la ligno-cellulose sont attirées par l'une des électrodes. Chaque moyen 250 secondaire de tri électrostatique permet ainsi de trier d'une part les particules comportant une majorité de cellulose et d'autre part une majorité de lignine-hémicelluloses et minéraux.

En sortie de chaque moyen 250 secondaire de tri sont positionnés deux conduits. Un premier conduit correspond à un résultat de tri similaire, dit

« convergent », par le premier moyen 220 de tri et le moyen 250 secondaire de tri à la sortie duquel ce conduit est positionné. Par exemple, une particule comportant une proportion importante de cellulose est chargée positivement, puis attirée par l'électrode chargée négativement dans le moyen 220 de tri, puis finalement attirée
5 par l'électrode chargée négativement dans le moyen 250 secondaire de tri. Dans le cas où le résultat du tri d'une particule par le moyen 220 de tri et le moyen 250 secondaire de tri est différent, on dit que le résultat du tri « diverge ». Dans le cas où le résultat du tri par le moyen 220 de tri et le moyen 250 secondaire de tri diverge, la particule entre dans le deuxième conduit en sortie dudit moyen 250 secondaire de tri.

10 Dans des variantes, au moins un moyen 250 secondaire de tri comporte au moins un moyen 280 de raclage et/ou un moyen 285 d'inversion de polarité similaires à ceux configurés pour le moyen 220 de tri électrostatique principal.

Chaque conduit configuré pour recevoir les particules dont le résultat du tri par le moyen 220 de tri et le moyen 250 secondaire de tri diverge comporte un moyen
15 270 de comparaison des dimensions de particules en regard d'une valeur limite prédéterminée. Ce moyen 270 de comparaison est, par exemple, un trieur de type cyclone. Dans des variantes, ce moyen 270 de comparaison est un filtre configuré pour retenir les particules dont les dimensions sont supérieures à la valeur limite prédéterminée.

20 Les particules dont les dimensions sont supérieures à la valeur limite prédéterminée sont transmises au moyen 240 de broyage pour être broyées de nouveau.

Les particules dont les dimensions sont inférieures à la valeur limite prédéterminée sont transmises de nouveau au moyen 210 de charge afin d'être
25 triées.

Les particules ultrafines issues du broyage ont l'avantage de présenter une composition chimique très homogène. Le moyen 210 de charge tribo-électrostatique permet aux particules de se charger ou de se décharger en électrons en fonction de leur composant principal. Le moyen 220 de tri électrostatique principal sépare ainsi
30 les particules dont les composants principaux sont différents. Le dispositif 200 sépare ainsi les fractions de la biomasse enrichies en différents composants, ces composants ayant des propriétés et des applications industrielles différentes.

De plus, la séparation des composants résultant de la pluralité de tris successifs réalisés par le moyen 220 de tri principal et les deux moyens 250 secondaires de tri dispositif 200 est alors plus précise que si le dispositif 200 comportait un seul moyen 220 de tri électrostatique principal, comme dans le
5 dispositif 100 illustré en figure 5.

Le dispositif 200 concentre le moyen 240 de broyage, le moyen 205 de réception, le moyen 210 de charge et chaque moyen 220, 250 de tri. Ainsi, le dispositif 200 est plus compact. De plus, la poudre n'a pas le temps de s'agréger, de se charger en humidité, de s'oxyder ou, plus généralement, de changer d'état, entre
10 le broyage et le tri. Le fonctionnement du dispositif en est amélioré.

Le diamètre moyen des particules en sortie du moyen 240 de broyage du dispositif 200 permet d'obtenir des particules qui :

- ont une composition chimique homogène et
- une fois chargées, demeurent mobiles en fonction de leur charge en présence
15 des électrodes.

Grâce au moyen 270 de comparaison du dispositif 200, les particules trop grandes pour être triées efficacement sont broyées de nouveau de manière à optimiser le tri de ces particules. En revanche, les particules dont les dimensions sont nominales peuvent être re-triées sans nouveau broyage.

20 Le moyen 275 de configuration de la température du moyen 240 de broyage configuré pour que la biomasse atteigne une température à laquelle au moins un composant de la biomasse devient cassant permet au moyen 240 de broyage de broyer plus facilement la biomasse en particules ultrafines.

La mise en œuvre d'un lit d'air fluidisé permet, à la fois la constitution des
25 charges électrostatiques sur les particules en mouvement et leur séparation en vue de leur tri.

Le moyen 280 de raclage d'électrode 225 du moyen 220 de tri électrostatique principal permet de collecter les particules fixées sur l'électrode 225), dont la charge électrique est forte, ce qui signifie que leur constitution est particulièrement
30 homogène.

Le moyen 285 d'inversion cyclique de la polarité de chaque électrode 225 du moyen 220 de tri électrostatique principal permet de décoller les particules fixées aux électrodes 225), dont les constitutions sont particulièrement homogènes et de

collecter les particules fixées sur chaque électrode sans action mécanique telle que le raclage.

On observe, en figure 7, deux unités de séparation cycloniques 305 et 310 reliées au même unique moyen d'aspiration 315. On rappelle qu'une unité de
5 séparation cyclonique est une unité technologique imposant une rotation rapide à un gaz afin d'en séparer, par centrifugation, les fines particules solides qui y sont mélangées. Les entrées des unités de séparation cycloniques 305 et 310 constituent respectivement les contenants 130 ou 230, d'une part, et 135 ou 235, d'autre part.

10 Exemples de mise en œuvre et résultats obtenus avec le procédé

Dans les tables de résultats ci-dessous :

- F0 représente l'échantillon initial,
- F1B+ représente la fraction obtenue sur l'électrode chargée positivement lorsqu'un seul étage est mis en œuvre,
- 15 - F1A- représente la fraction obtenue sur l'électrode chargée négativement lorsqu'un seul étage est mis en œuvre,
- F2B+ représente la fraction obtenue sur l'électrode chargée positivement lorsque, en entrée d'un deuxième étage, l'échantillon est la fraction F1B+,
- F2A- représente la fraction obtenue sur l'électrode chargée négativement
20 lorsque, en entrée d'un deuxième étage, l'échantillon est la fraction F1A- et
- la terminaison du nom de la fraction en « e » signifie que la fraction a été obtenue par raclage de l'électrode.

25 Exemple 1 : Application du procédé objet de la présente invention à la paille de blé.

En ce qui concerne le mode de préparation, un échantillon de paille de blé brute a subi les opérations de raffinerie suivantes:

- imprégnation (sans traitement),
- pas d'opération de séchage et
- 30 - broyage.

La paille de blé a été broyée sans traitement préalable avec un taux d'humidité inférieur à 20% (en masse). Le broyeur utilisé est un broyeur à impact pour des

tailles de particules inférieure 200 μm . Les substrats sont préalablement broyés au broyeur à couteaux puis au broyeur centrifuge.

Les différents broyats ou poudres obtenus ont été séparés par tri électrostatique dans les conditions suivantes :

- 5 - l'alimentation est de 0,5 à 1 kg/h et
- le voltage est de 5 à 20 Kv.

Les différentes fractions obtenues sont caractérisées, et un exemple de caractérisation est présenté dans la Table 1 (le tri tribo-électrostatique est effectué avec des électrodes présentant une différence de potentiel de 15 kVolts, à une distance, entre elles, de 3 cm. et mesurant 30 cm de hauteur pour 10 cm. de largeur).

Table 1 : Exemple de la Paille de blé - Composition des fractions, en poids.

Fractions taux		d_{50} (μm)	cendre	lignine	hémicelluloses	cellulose
Récupéré						
15	F0	81,9	4,43	20,5	28,3	44,2
	F1A- 25	81,2	5,14	22,4	32,5	41,8
	F1B+ 46	52,2	3,67	18,1	22,6	54,7
	F1A-e 4	42,2	15,2	16,6	30,1	37,3
	F1B+e 5	44,8	2,94	16,6	22,4	57,8

20 La taux récupéré (deuxième colonne) est donné en pourcentage de masse.

On observe que la combinaison des opérations de broyage de la paille de blé et de tri électrostatique en milieu sec strict, a permis d'isoler :

- 25 - d'une part, des fractions enrichies en cellulose (jusqu'à 57,8 % comparé à 44,2 % dans la paille brute) et appauvries en hémicelluloses (jusqu'à 22,4 %, comparé à 28,3 % dans la paille brute) et
- d'autre part, des fractions enrichies en lignine (jusqu'à 22,4 %, comparé à 20,5 % dans la paille brute), hémicelluloses (jusqu'à 32,5 %, comparé à 28,3 % dans la paille brute) ou des complexes lignine-hémicelluloses.

30 Sur les électrodes, on a obtenu également des fractions très riches en minéraux (jusqu'à 15,2 % pour la fraction F1A-, comparé à 4,4 % dans la paille brute), sans modifications chimiques.

On observe, au vu de cette table 1 que les fractions F1B+ et F1B+e contiennent plus de cellulose, en comparaison avec les autres fractions. Cette

cellulose peut être utilisée comme source de bioénergie après hydrolyse en glucose et fermentation (bioéthanol et biogaz). En revanche, les fractions F1A- et F1A-e sont enrichies en lignine-hémicelluloses, qui peuvent être destinées à la synthèse de matériaux bio-sourcés.

5 Ainsi, on a amélioré la bioaccessibilité et la transformation de la cellulose en glucose (avec un taux doublé comparé à la paille brute), sans avoir recours à des prétraitements chimiques. On a concentré des fractions enrichies en complexes de lignine-hémicelluloses et en minéraux qui peuvent être destinés à la synthèse des matériaux bio-sourcés.

10 La figure 6 illustre la transformation enzymatique des fractions de paille de blé (voir *Barakat et al, Applied Energy 2013, 113 (2014) 97–105, qui détaille les méthodes utilisées ici pour analyser les sucres, la lignine et la purification enzymatique*).

15 Les barres verticales blanches représentent, en mg/g, le glucose (cellulose). Les barres verticales noires représentent, en mg/g, le xylose (hémicelluloses). Cette figure met en évidence l'enrichissement en cellulose hydrolysable dans les fractions +. Le glucose résultant de l'hydrolyse enzymatique de la cellulose peut être utilisé comme source de fermentation pour la production de bioéthanol ou d'autres molécules à destination de la chimie verte, en fonction des microorganismes fermentaires utilisés.

20

Exemple 2 : Balle de riz

Dans le cas de la balle de riz, un échantillon de balle de riz brute a subi les opérations suivantes:

- 25 - broyage à couteaux,
 - broyage à palette,
 - séchage jusqu'à une teneur en eau inférieure à 10 %,
 - broyage à boulets rotatifs et
 - tri électrostatique en deux passages.

30 La figure 7 donne les taux de fractions obtenues par la mise en œuvre du procédé objet de la présente invention sur des balles de riz, en pourcentage de masse, et la teneur en cendres de certaines de ces fractions.

On sépare ainsi, à partir de balles de riz :

- une fraction enrichie en minéraux et notamment en silice et
- une fraction enrichie en lignine et cellulose et appauvrie en minéraux.

La fraction enrichie en minéraux et en silice et peut être utilisée pour la mise en oeuvre de matériaux bio-sourcés (bétons, par exemple).

- 5 La fraction enrichie en lignine et cellulose et appauvrie en minéraux est utilisable pour des applications en combustion.

Exemple 3 : Paille de riz

- 10 Les figures 8 et 9 représentent, respectivement, les teneurs en cellulose et en lignine de différentes fractions obtenues par la mise en oeuvre du procédé objet de la présente invention sur une biomasse constituée de paille de riz.

On observe que ce procédé permet d'obtenir,

- d'une part, des fractions enrichies en cellulose (F1B+ et F2B+) et
- d'autre part, des fractions enrichies en lignine (F1A- et F2A-).

REVENDECATIONS

1. Procédé de fractionnement par voie sèche de biomasse lignocellulosique comportant au moins 50 %, en masse, de lignines, cellulose et hémicelluloses, caractérisé en ce qu'il comporte :

- une étape (22) de fragmentation de la biomasse pour obtenir une poudre ultrafine
5 et

- au moins une étape (24) de séparation d'une fraction enrichie en cellulose, d'une part, d'une fraction enrichie en lignine, en hémicelluloses et en minéraux d'autre part, par tri électrostatique des particules ultrafines.

10 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel, au cours de l'étape (24) de fragmentation de la biomasse, on met en œuvre un broyage de la biomasse.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel, au cours de l'étape (24) de fragmentation de la biomasse, on met en œuvre un broyeur vibrant ou à boulets
15 rotatifs.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, qui comporte, en amont ou au cours de l'étape (24) de fragmentation de la biomasse, une étape (20) de prétraitement de la biomasse.
20

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel, au cours de l'étape (20) de prétraitement, on effectue un traitement chimique du milieu poudreux, par contact avec un gaz ou un aérosol.

25 6. Procédé selon la revendication 4, dans lequel, au cours de l'étape (20) de prétraitement, on traite la biomasse avec un gaz acide ou basique ou oxydant.

7. Procédé selon la revendication 4, dans lequel, au cours de l'étape (20) de prétraitement, on traite la biomasse avec un gaz inerte tel que l'argon, l'azote ou le
30 dioxyde de carbone.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape (24) de séparation des fractions comporte :

- une étape (26) de charge tribo-électrostatique de particules ultrafines et
- au moins une étape (28) de déviation de trajectoire dans le champ électrique

5 des particules chargées pour trier les particules.

9. Procédé selon la revendication 8, qui comporte, en outre, une étape (30) de raclage d'électrode d'un moyen de tri électrostatique mis en œuvre au cours de l'étape (28) de déviation, pour collecter les particules fixées sur une électrode après
10 l'étape de déviation de particules.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9, qui comporte, en outre, une étape (30) d'inversion cyclique de la polarité de chaque électrode d'un moyen de tri électrostatique mis en œuvre au cours de l'étape de déviation.

15

11. Procédé selon l'une des revendications 8 à 10, qui comporte, en aval de l'étape (28) de déviation, au moins une étape de déviation secondaire.

20

12. Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, qui comporte, en aval d'au moins une étape (28) de déviation, une étape de comparaison des dimensions de particules en regard d'une valeur limite prédéterminée et une étape d'alimentation d'un moyen de broyage en particules dont les dimensions sont supérieures à la limite prédéterminée.

25

13. Procédé selon l'une des revendications 8 à 12, dans lequel, au cours de l'étape (26) de charge, on met en œuvre un lit d'air fluidisé dynamique.

30

14. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 13 à la génération de biocarburant à partir des fractions enrichies en cellulose ou en lignine-hémicelluloses.

15. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 13, à l'obtention de fractions enrichies soit en cellulose, soit en hémi-celluloses-lignine soit en minéraux pour la production de matériaux bio-sourcés.

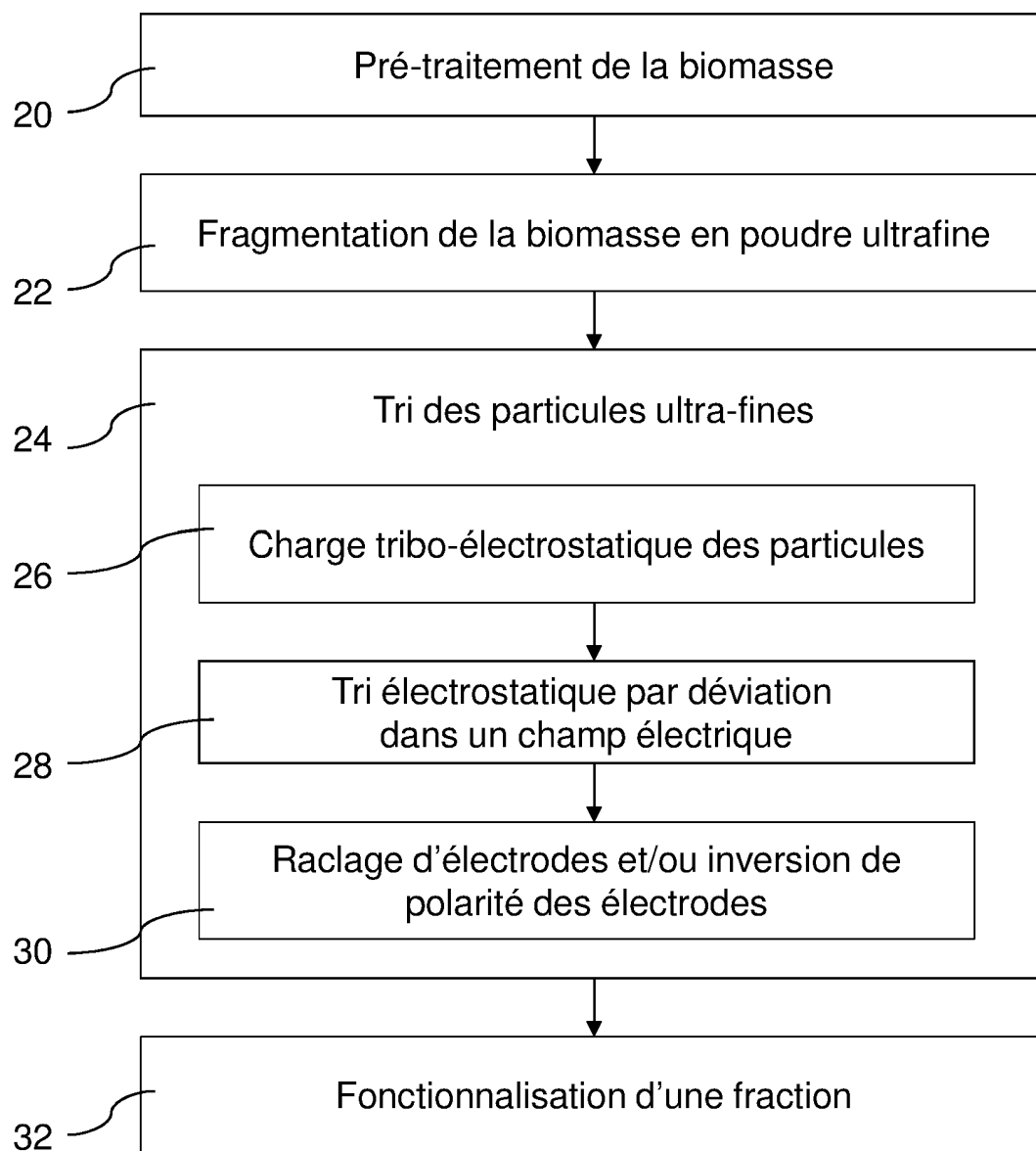


Figure 1

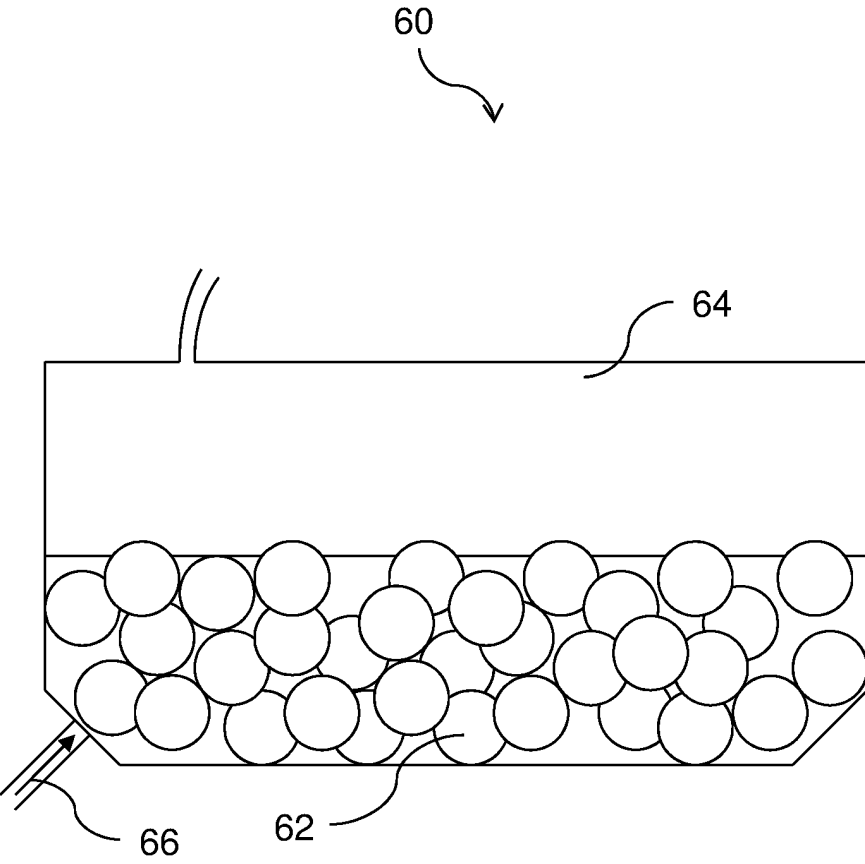


Figure 2

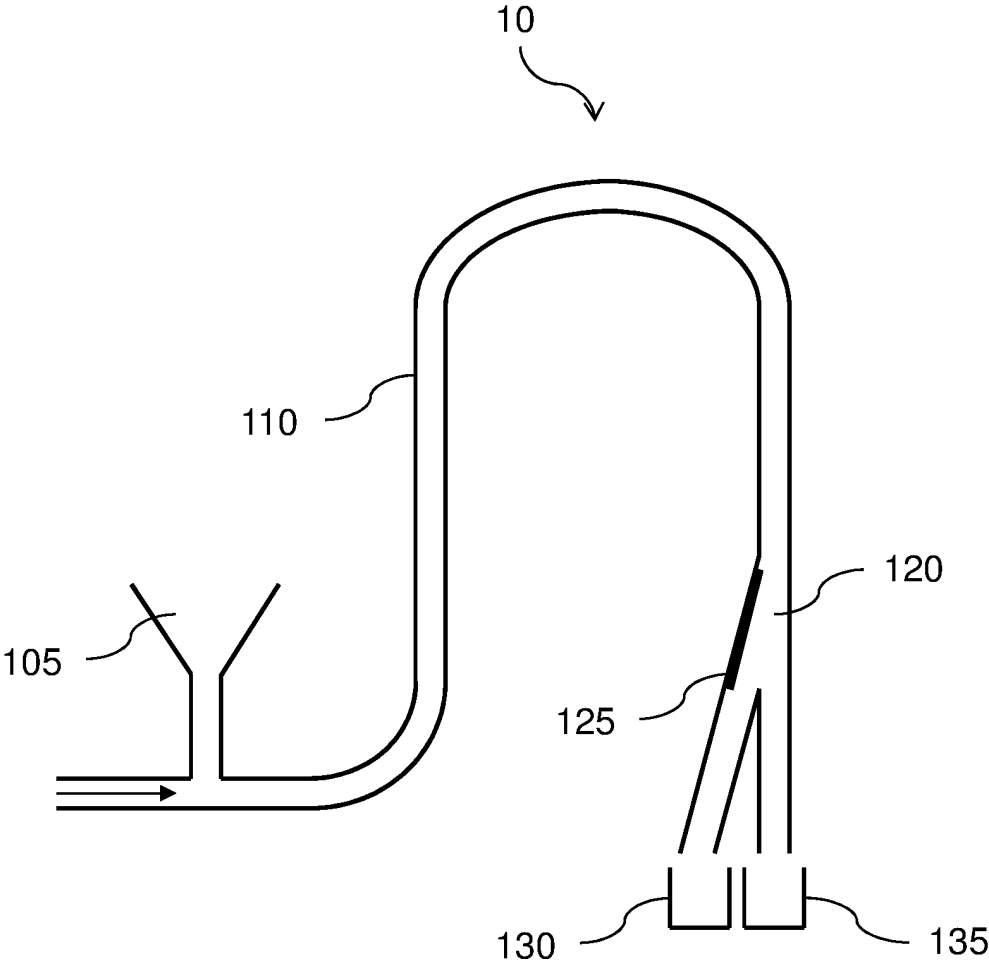


Figure 3

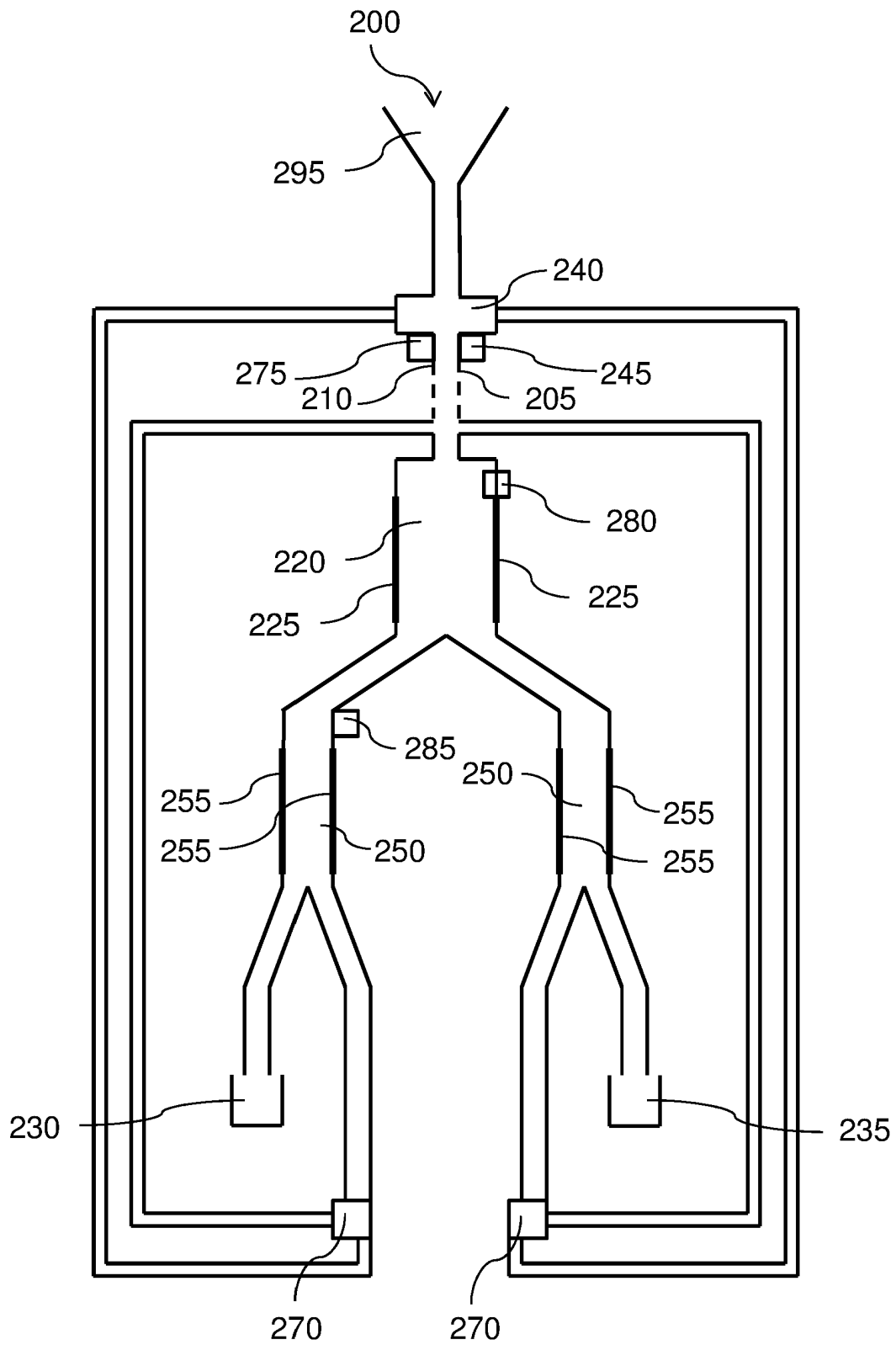


Figure 4

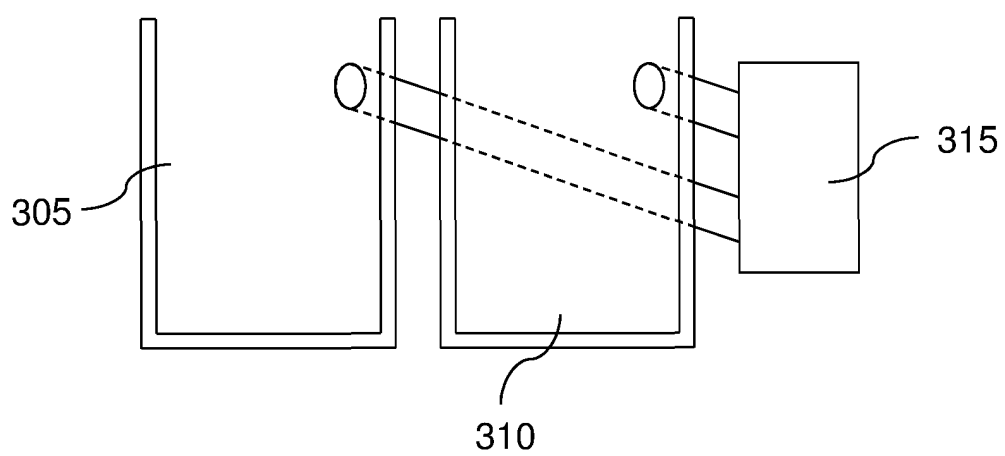


Figure 5

6/8

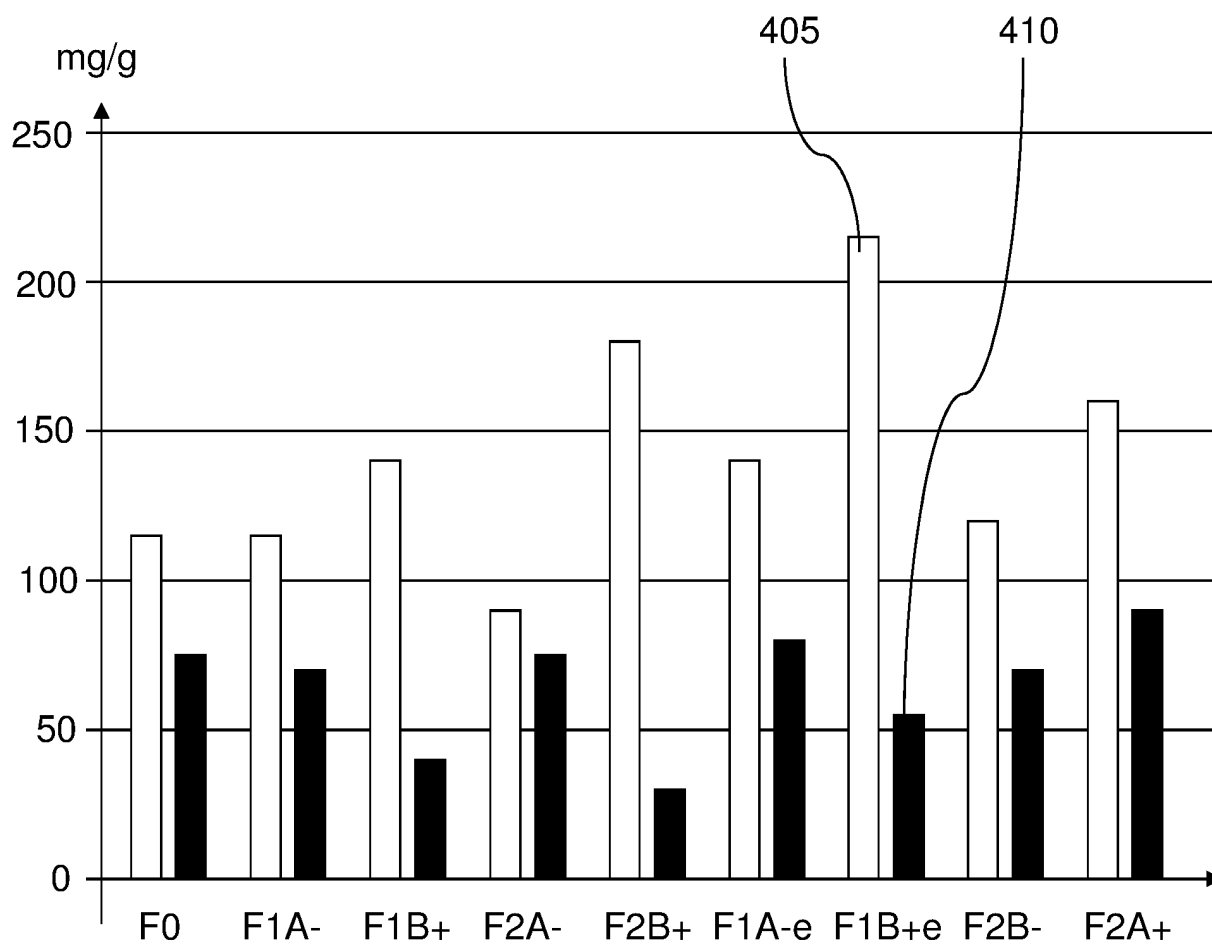


Figure 6

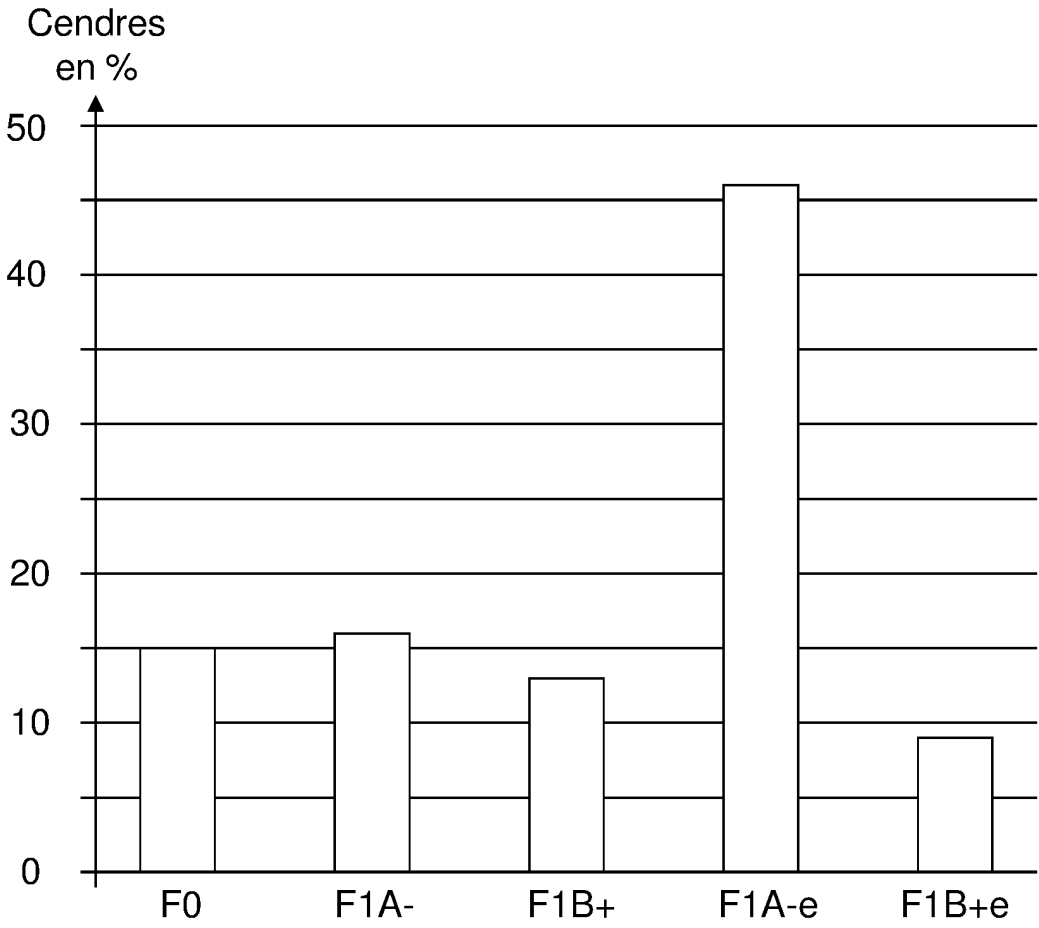


Figure 7

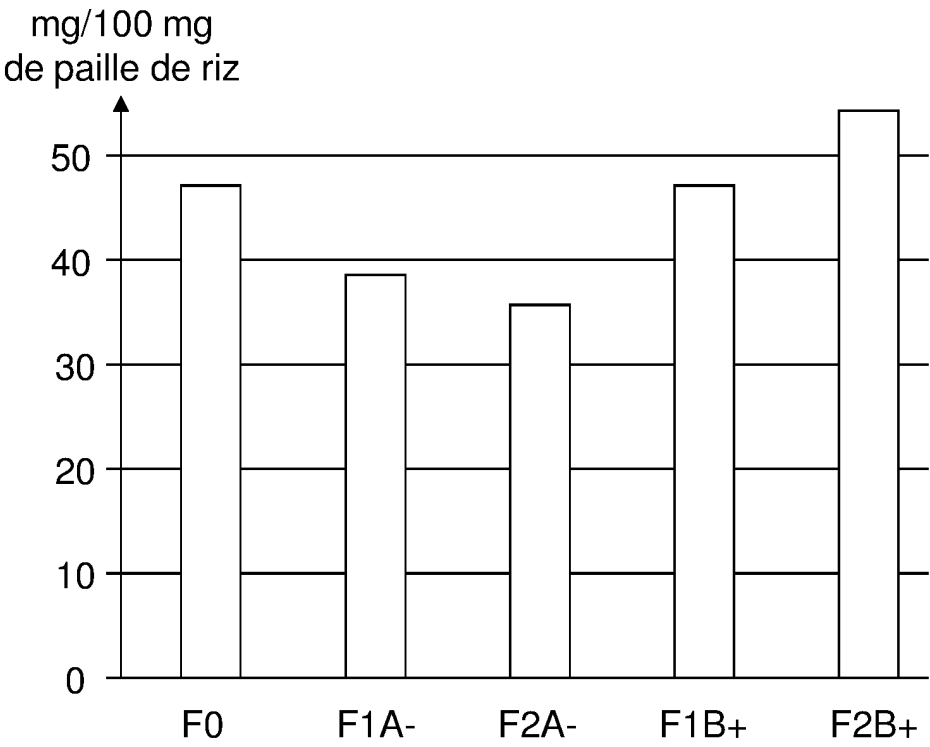


Figure 8

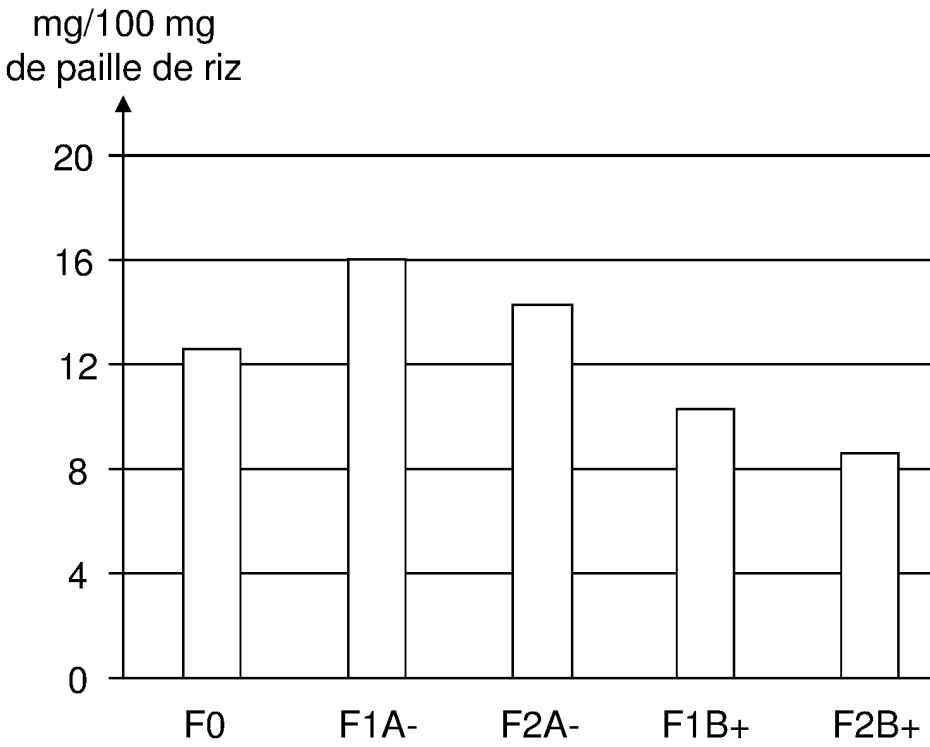


Figure 9

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-17 et R.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ÉTABLISSEMENT DU PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

- ☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.
- ☒ Le demandeur a maintenu les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié les revendications.
- ☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.
- ☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.
- ☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITÉS DANS LE PRÉSENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

- ☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.
- ☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.
- ☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

FR 2 985 735 A1 (CIRAD [FR]; AGRONOMIQUE INST NAT RECH [FR])
19 juillet 2013 (2013-07-19)

US 5 944 875 A (STENCEL JOHN M [US] ET AL)
31 août 1999 (1999-08-31)

DE 10 2012 203148 B3 (WERNER HANS [DE])
29 août 2013 (2013-08-29)

DE 10 2008 047899 A1 (LITVINOV GEORGY [DE])
25 mars 2010 (2010-03-25)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT